

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-179763

(43)公開日 平成7年(1995)7月18日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/07	L R N			
83/05				
G 0 2 B 6/00	3 9 1			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-345207	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成5年(1993)12月21日	(72)発明者	小堀 正平 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 小島 隆司

(54)【発明の名称】 オルガノポリシロキサン組成物及び光ファイバ

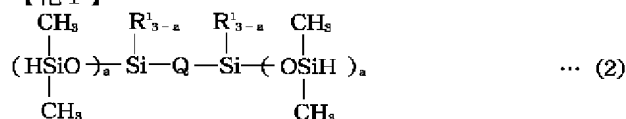
(57)【要約】

【構成】 (イ)分子中に下記式(1)

$$R Si O_{1.5} \dots (1)$$

(式中、Rは炭素数1～10の置換又は非置換の一価炭化水素基である。)で示される単位を有すると共に、けい素原子に直結したアルケニル基をけい素原子1個当たり0.05個以上有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、(ロ)下記一般式(2)で示される有機けい素化合物、

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は一価炭化水素基、Qは二価の芳香族炭化水素基であり、aは1～3の整数である。)

(ハ)白金系触媒を含有してなるオルガノポリシロキサン組成物。

【効果】 本発明の上述した(イ)、(ロ)、(ハ)成分を含有するオルガノポリシロキサン組成物は、その硬

化物を光ファイバのコアとして用いた場合、高温高湿度下に曝されても光伝送損失が大きくなり、温湿度が変化しても高い光透過率を安定して維持でき、信頼性の高いものである。従って、本発明のプラスチック光ファイバは優れた耐湿性を有するもので、本来の耐熱性と相まってプラスチック光ファイバの適用範囲を広げ得るものである。

1

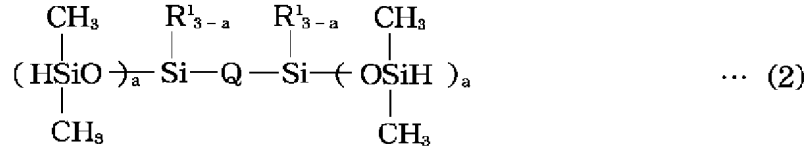
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 分子中に下記式(1)



(式中、Rは炭素数1～10の置換又は非置換の一価炭化水素基である。)で示される単位を有すると共に、け\*



(式中、R<sup>1</sup>は一価炭化水素基、Qは二価の芳香族炭化水素基であり、aは1～3の整数である。)

(ハ) 白金系触媒を含有してなるオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項2】 請求項1記載のオルガノポリシロキサン組成物の硬化物をコアとしてなることを特徴とする光ファイバ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プラスチック光ファイバのコア用材料として好適なオルガノポリシロキサン組成物及びその硬化物をコアとするプラスチック光ファイバに関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】周知のように、光ファイバには、石英ガラスや多成分ガラスを芯(コア)成分や鞘(クラッド)成分とするガラス系光ファイバのほか、芯成分、鞘成分ともにプラスチックからなるプラスチック光ファイバがある。このプラスチック光ファイバはガラス系光ファイバに比べ、伝送損失が大きく、長距離通信には適さないという欠点はあるが、ガラス系光ファイバに比べて開口数を大きくしやすく、取扱が容易で、安価であるという利点を持っている。

【0003】従来、プラスチック光ファイバは、通常、光の透過性が良い有機重合体から成る芯と、芯成分よりも屈折率が小さく、透明性の良い有機重合体から成る鞘とから構成されている。この場合、芯物質として適当な光透過性の良い有機重合体としては、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン等が知られている。更に近年、芯物質としてオルガノポリシロキサン弾性体を用いることが特開昭60-43613号公報に提案されており、これを芯物質としたプラスチック光ファイバは、ポリメタクリル酸メチル等を芯成分とするものに比べ、可撓性に富み、耐熱性にも優れているという利点を有して\*

\*い素原子に直結したアルケニル基をけい素原子1個当たり0.05個以上有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、(ロ)下記一般式(2)で示される有機けい素化合物、

## 【化1】

※いる。

【0004】しかしながら、オルガノポリシロキサン弾性体を芯物質として適用した場合、上述の如く耐熱性には極めて優れているものの、湿熱環境下で使用するとコアのオルガノポリシロキサン弾性体に水蒸気が吸収され、温度変化時にコア内の水蒸気が凝結して光ファイバの光透過性が著しく低下するという欠点を有しており、このため使用範囲が極めて限定されてしまうという問題があった。

【0005】耐熱性に優れたプラスチック光ファイバが好適に使用される分野では、同時にプラスチック光ファイバに高温高湿雰囲気下での信頼性が必然的に要求されるもので、それ故、プラスチック光ファイバの耐湿性の改善が望まれていた。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、高温高湿条件下で使用しても光透過性がほとんど低下しない耐湿性に優れたコア用の材料として好適に用いられるオルガノポリシロキサン組成物及びプラスチック光ファイバを提供することを目的とする。

## 【0007】

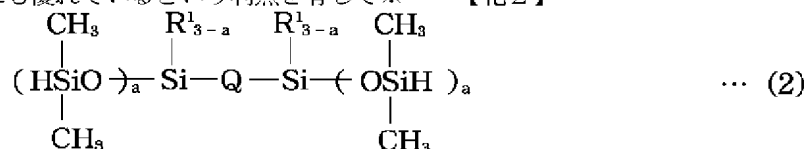
【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、分子中に下記式(1)で示される単位を有すると共に、けい素原子に直結したアルケニル基をけい素原子1個当たり0.05個以上有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサンと、下記一般式(2)で示される有機けい素化合物と、白金系触媒とを含有するオルガノポリシロキサン組成物を硬化させることにより得られる硬化物を光ファイバのコアに適用することが極めて有効であることを見出した。



(但し、式中Rは炭素数1～10の置換又は非置換の一価炭化水素基である。)

## 【0008】

## 【化2】

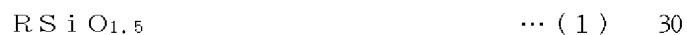


(但し、式中 $R^1$ は一価の炭化水素基、 $Q$ は二価の芳香族炭化水素基であり、 $a$ は1~3の整数である。)

【0009】即ち、本発明者は上述した湿熱条件下での光ファイバの光透過率の低下を防止した、白金付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物について検討を行った結果、オルガノポリシロキサン組成物の硬化前のオルガノポリシロキサン構造に、三次元構成単位、即ち上記式(1)で示される単位を有すると共に、けい素原子に直結したアルケニル基をけい素原子1個当たり0.05個以上含有するポリシロキサンと、かかるオルガノポリシロキサン中のアルケニル基と付加架橋反応する架橋剤として、剛直な構造である二価の芳香族基を有する上記式(2)で示されるけい素原子に直結した水素原子を有する有機けい素化合物とを用いることにより、湿熱条件下での光ファイバの光透過率の低下がいちじるしく改善されることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0010】従って、本発明は、(イ)分子中に上記式(1)で示される単位を有すると共に、けい素原子に直結したアルケニル基をけい素原子1個当たり0.05個以上有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、(ロ)上記一般式(2)で示される有機けい素化合物、(ハ)白金系触媒を含有してなるオルガノポリシロキサン組成物及びその硬化物をコアとしてなる光ファイバを提供する。

【0011】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明で(イ)成分として使用されるオルガノポリシロキサンは、下記式(1)で示される三次元構成単位を有し、かつけい素原子に直結したアルケニル基を有するものである。



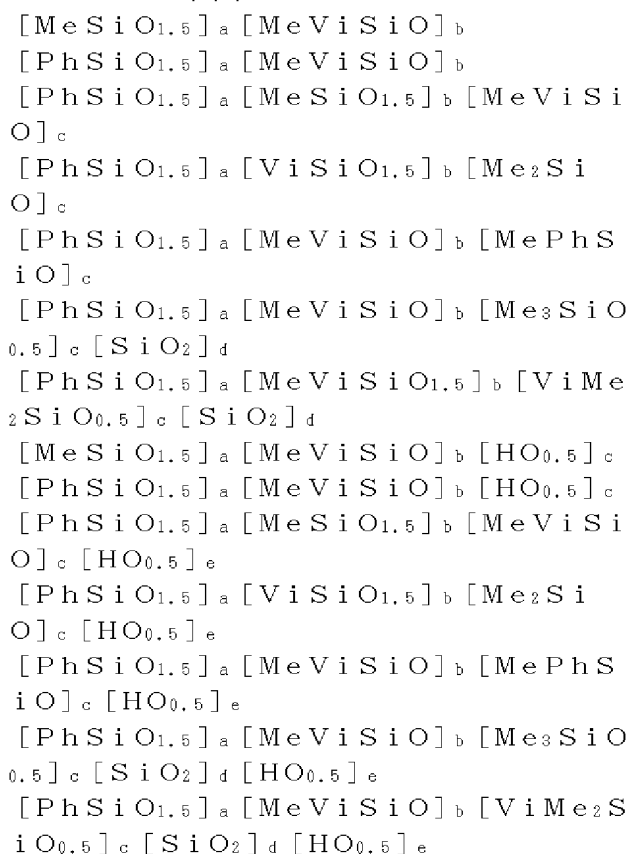
【0012】ここで、上記式(1)において、 $R$ は炭素数1~10の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、具体的に例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、シクロヘキシル基のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、テトラクロロフェニル基、クロロフェニル基、クロロメチル基、ペンタフルオロプロピル基、トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換一価炭化水素基などが挙げられる。これらの中でもメチル基、フェニル基、ビニル基が好ましいが、これらの割合は特に制限されない。なお、この式(1)の三次元構成単位は、(イ)成分のオルガノポリシロキサン中30~80モル%、特に40~70モル%の割合で含有することが好ましい。

【0013】また、この(イ)成分のオルガノポリシロキサンは、後述する(ロ)成分の有機けい素化合物のけい素原子に直結した水素原子と、(ハ)成分の白金系触媒の存在下で付加架橋反応のより硬化するものであり、このため1分子中にけい素原子に直結したビニル基、ア

リル基、アクリル基等のアルケニル基をけい素原子1個当たり0.05個以上、好ましくは0.15個以上有することが必要である。このけい素原子に直結したアルケニル基の数がけい素原子1個当たり0.05未満の場合、硬化速度が遅くなったり、あるいは硬化物が得られなくなる。

【0014】なお、(イ)成分のオルガノポリシロキサンを構成する上記式(1)以外の単位としては、 $R_2 Si O$ 、 $R_3 Si O_{0.5}$ 、 $Si O_2$ 単位を挙げることができ、 $R_2 Si O$ は20~70モル%、 $R_3 Si O_{0.5}$ は0~20モル%、 $Si O_2$ は0~20モル%含有することができる。なお、 $R$ は上記と同様の意味を示す。

【0015】上記式(1)の三次元構成単位及びアルケニル基を有する(イ)成分のオルガノポリシロキサンとしては、具体的に下記平均組成式で示されるものが例示される。なお、 $Me$ はメチル基、 $Vi$ はビニル基、 $Ph$ はフェニル基を示す。

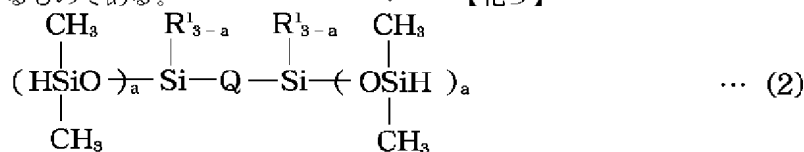


(但し、 $a \sim e$ はそれぞれ1未満の整数であり、各式において $a \sim e$ の合計は1である。)

【0016】これらのオルガノポリシロキサンは、上記式におけるそれぞれの構成単位に対応するオルガノハロシラン又はオルガノアルコキシシランを共加水分解する公知方法によって得ることができる。

【0017】次に、(ロ)成分は下記一般式(2)で示されるけい素原子に直結した水素原子を有する有機けい素化合物であり、この有機けい素化合物は(イ)成分の

5  
 オルガノポリシロキサン中のアルケニル基と付加架橋反 応して硬化物を形成するものである。 \* 【0018】  
 \* 【化3】

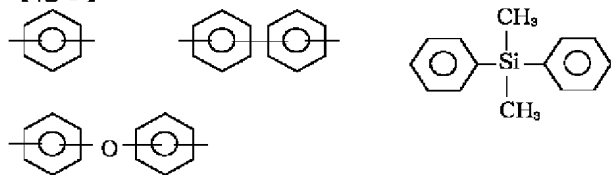


【0019】ここで、上記式(2)中の置換基 $R^1$ は一価の炭化水素基、好ましくは炭素数1~10、より好ましくは1~6の一価の炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基などが挙げられるが、特にメチル基、フェニル基であることが好ましい。

【0020】また、置換基Qは二価の芳香族炭化水素基、好ましくは炭素数6〜20、より好ましくは6〜15の二価の芳香族炭化水素基であり、これは構造の一部にけい素原子あるいはシロキサン結合を含んだものであってもよく、具体的には下記の基が例示される。

【 0 0 2 1 】

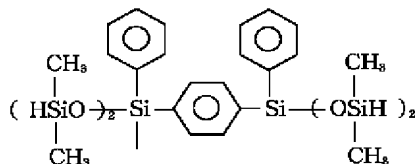
【化4】



【0022】なお、aは、1～3の整数である。このような(2)の有機けい素化合物としては、具体的に下記 30 構造の化合物を挙げることができる。

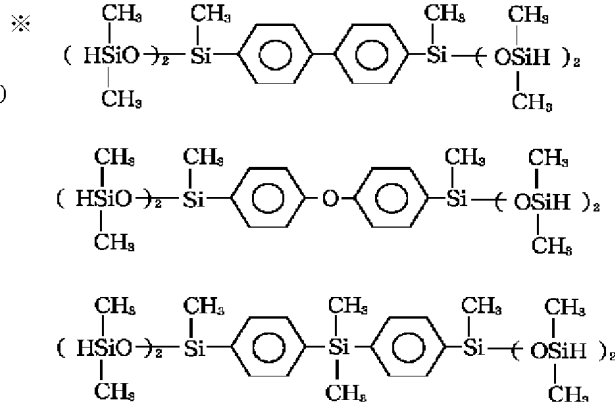
【0023】

【化5】



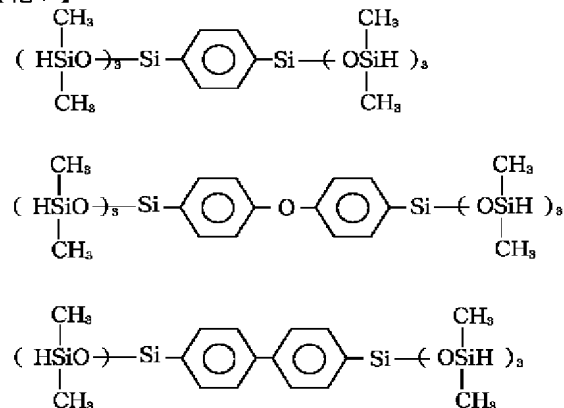
【0024】

【化6】



【0025】

【化7】



【0026】上記式(2)の有機化合物の配合量は、  
(イ)成分のアルケニル基1個に対して(ロ)成分のけい素原子に直結した水素原子が0.5～2個となるに相当する量、好ましくは約1個に相当する量である。

【0027】(ハ)成分の白金系触媒は、(イ)成分のオルガノポリシロキサン中のけい素結合アルケニル基と(ロ)成分の有機けい素化合物中のけい素結合水素原子との付加反応による架橋結合の生成を促進して硬化に要する時間を短縮するための触媒である。この白金系触媒としては、例えば白金黒、塩化白金酸などが挙げられるが、オルガノポリシロキサンに溶解させるため、例えば塩化白金酸のアルコール変性溶液、塩化白金酸のシリコーン変性溶液などの溶液とすることが好ましい。

【0028】(ハ)成分の白金系触媒の量は触媒量であるが、白金が光伝送損失に影響を与えることから、白金の量は少ない方が良く、具体的には(イ)成分と(ロ)成分の合計量に対して白金として5ppm以下、特に1

ppm以下とすることが好ましい。

【0029】本発明の光ファイバのコア用として好適に用いられるオルガノポリシロキサン組成物は、上述した（イ）成分、（ロ）成分及び（ハ）成分を含有してなるものであるが、これらの成分を混合して組成物とした場合、（ハ）成分の白金系触媒の触媒作用により、（イ）成分と（ロ）成分との付加反応が常温付近において進行し、また、加熱下においてはこの付加反応の進行が早い  
ため、作業面から任意成分として反応抑制剤を添加しても良い。この反応抑制剤としては、例えばアセチレンアルコール類のほか、3-メチル-3-ブチン-2-オール、2-メチル-1-ペンチン-3-オール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクシン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールなどが挙げられる。この反応抑制剤の添加量は特に制限はなく、作業条件に合わせて適宜選択すれば良い。

【0030】本発明において上述のオルガノポリシロキサン組成物は、上記成分を単に混合し、チューブ等に圧入するなど、公知の方法によりファイバ状に成形した後、加熱、硬化して光ファイバのコアを製造することができる。この場合、硬化条件は通常100～150℃で3時間以上加熱することが好ましい。

【0031】本発明の光ファイバにおいて、クラッド（鞘）成分としては公知のプラスチックにより構成することができる。クラッド成分として、具体的にはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフル\*

\*オロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体、ポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオライド共重合体、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0032】

【発明の効果】本発明の上述した（イ）、（ロ）、（ハ）成分を含有するオルガノポリシロキサン組成物は、その硬化物を光ファイバのコアとして用いた場合、高温高湿度下に曝されても光伝送損失が大きくなりず、温湿度が変化しても高い光透過率を安定して維持でき、信頼性の高いものである。従って、本発明のプラスチック光ファイバは優れた耐湿性を有するもので、本来の耐熱性と相まってプラスチック光ファイバの適用範囲を広げ得るものである。

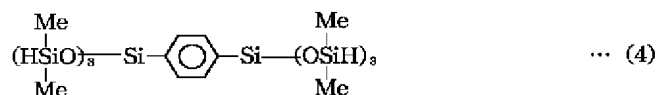
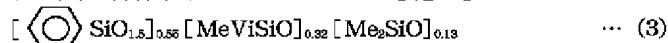
【0033】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は、下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。また、以下の例においてMeはメチル基、Viはビニル基を示す。

【0034】〔実施例1〕下記平均組成式（3）で示されるビニル基含有オルガノポリシロキサン100部と下記式（4）で示される有機けい素化合物28.71部を混合した。

【0035】

【化8】



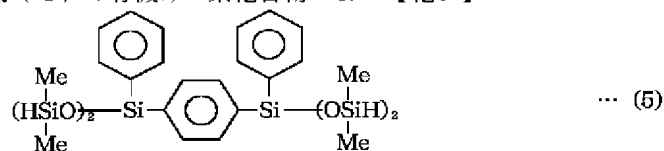
【0036】この混合物の重量を基準として塩化白金酸のオクチルアルコール変性溶液を白金として1ppmとなるように添加し、オルガノポリシロキサン組成物Aを調製した。

【0037】〔実施例2〕式（4）の有機けい素化合物※40

※の代わりに下記式（5）で示される有機けい素化合物43.3部を使用する以外は実施例1と同様にしてオルガノポリシロキサン組成物Bを調製した。

【0038】

【化9】

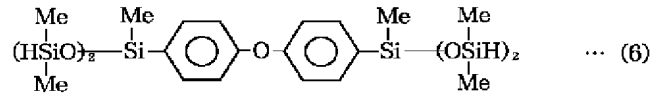


【0039】〔実施例3〕式（4）の有機けい素化合物の代わりに下記式（6）で示される有機けい素化合物40.96部を使用する以外は実施例1と同様にしてオル★

★ガノポリシロキサン組成物Cを調製した。

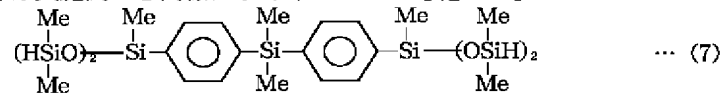
【0040】

【化10】



【0041】〔実施例4〕式(4)の有機けい素化合物の代わりに下記式(7)で示される有機けい素化合物4

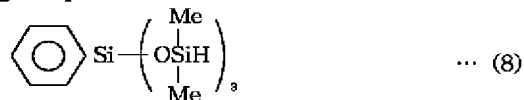
4.07部を使用する以外は実施例1と同様にしてオル\*



【0043】〔比較例1〕式(4)の有機けい素化合物の代わりに下記式(8)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン32.5部を使用する以外は実施例1と同様にしてオルガノポリシロキサン組成物Eを調製した。

【0044】

【化12】



【0045】〔比較例2〕両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、25℃における粘度が60cSであるジメチルポリシロキサン100部と下記式(9)で示されるけい素原子に結合した水素原子を1分子中に3個以上有するメチルハイドロジェンポリシロキサン14.3部を混合し、実施例1と同様にしてオルガノポリシロキサン組成物Fを調製した。

【0046】

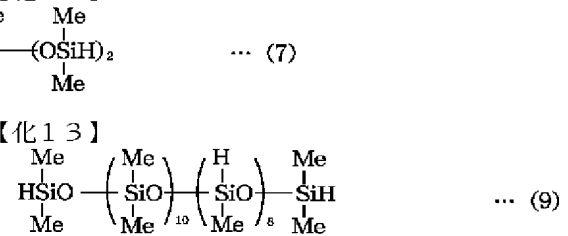
※

		コアのオルガノ ポリシロキサン 組 成 物	光 量 保 持 率		
			初 期	60℃, 90% 1000時間後	150℃ 1000時間後
実施例	1	A	100	68	98
	2	B	100	71	98
	3	C	100	87	97
	4	D	100	83	98
比較例	1	E	100	0	99
	2	F	100	0	98

\* ガノポリシロキサン組成物Dを調製した。

【0042】

【化11】



【0047】次に、上記オルガノポリシロキサン組成物A～Fをそれぞれメンブレンフィルターでろ過し、内径1.5mm、外径2.2mmのフッ素樹脂チューブに圧入し、110℃、6時間、次いで150℃、16時間の条件で加熱硬化し、4種の光ファイバを作成した。これらの光ファイバについて下記の条件で高湿度環境および高温環境下に曝し、その前後の光量変化(光量保持率)を660nmの光で測定した。以上の結果を表1に示す。光量保持率の測定：光ファイバ1mを60℃、90RH%の環境下及び150℃の環境下に1000時間曝した後、室温下に取り出し、2時間放置後の光量を測定した。

【0048】

【表1】